

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

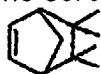
(57) [Claim(s)]

[Claim 1] Formula



Inorganic material restoration polymer molding which serves as an inorganic filler which processed the owner distorted cycloolefin structure of having come out and having metathesis polymerization nature similar to the norbornene structure or it which is expressed, by the silane coupling agent which it has at least one, and a polymer obtained by the metathesis polymerization catalyst system by performing a polymerization and molding to coincidence in at least one sort of metathesis polymerization nature cycloolefin system compounds at least.
[Claim 2] About at least one sort of a metathesis polymerization nature cycloolefin system

compound, it is a formula.



The manufacture approach of the inorganic material restoration polymer molding characterized by performing a polymerization and molding to coincidence by the metathesis polymerization catalyst system under existence of the inorganic filler which processed the owner distorted cycloolefin structure of having come out and having metathesis polymerization nature similar to the norbornene structure or it which is expressed, by the silane coupling agent which it has at least one.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

第2755642号

(45)発行日 平成10年(1998)5月20日

(24)登録日 平成10年(1998)3月6日

(51)Int.Cl.⁶
C 08 G 61/08
C 08 L 65/00

識別記号

F I
C 08 G 61/08
C 08 L 65/00

請求項の数2(全11頁)

(21)出願番号 特願平1-2886
(22)出願日 平成1年(1989)1月11日
(65)公開番号 特開平2-185558
(43)公開日 平成2年(1990)7月19日
審査請求日 平成7年(1995)11月9日

(73)特許権者 99999999
帝人株式会社
大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(72)発明者 原 重義
山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社生産技術研究所内
(72)発明者 山田 彦一郎
山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社生産技術研究所内
(72)発明者 遠藤 善一郎
山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社生産技術研究所内
(74)代理人 弁理士 前田 純博
審査官 大熊 幸治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 無機材料充填重合体成型物およびその製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】式



で表わされるノルボルネン構造又はそれと類似のメタセシス重合性を有する有歪シクロオレフィン構造を少なくとも1つ有するシランカップリング剤で処理した無機充填材と、少なくとも1種のメタセシス重合性シクロオレフィン系化合物を、メタセシス重合触媒系によって重合と成型を同時に起こすことを特徴とする無機材料充填重合体成型物の製造方法。

【請求項2】メタセシス重合性シクロオレフィン系化合物の少なくとも1種を、式

2



で表わされるノルボルネン構造又はそれと類似のメタセシス重合性を有する有歪シクロオレフィン構造を少なくとも1つ有するシランカップリング剤で処理した無機充填材の存在下、メタセシス重合触媒系によって重合と成型を同時に起こすことを特徴とする無機材料充填重合体成型物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

a. 産業上の利用分野

本発明は、メタセシス重合性シクロオレフィン系化合物をメタセシス重合触媒の存在下で、重合と同時に成型をおこなって得られる重合体成型物であって、その無機材料充填成型物に関するものである。

さらに詳しくは、特定のシランカップリング剤でシラン処理をした無機充填材を用いて、メタセシス重合体との接着性を改善した無機材料充填重合体成型物及びその製法に関するものである。

b. 従来技術

環状オレフィンがメタセシス重合触媒系によって開環重合体を与えることは公知である。そこでジクロペンタジエン (DCP) の如く安価に得られるメタセシス重合性環状オレフィンをメタセシス重合触媒系によって鋳型内で重合と成型を一段階でおこなって重合成型物を得る方法が提案された。すなわち、メタセシス重合触媒系が、塩化タンゲステンの如き触媒成分と、アルキルアルミニウムの如き、活性化剤成分との二成分よりなることを利用し、各二成分とモノマーとからなる二種類の液を用いて重合時に急速混合の後鋳型内に流し込み重合体成型物を得る方法が提案された（例えば、特開昭58-129013号公報参照）。

かかる方法によれば安価な低圧鋳型を用いて、大型成型物が得られる。かつ、かかる成型物は、剛性と耐衝撃性の良好なバランスを有しており工業的に非常に魅力ある方法といえる。

しかしながら用途によっては、より高い剛性とより高い寸法安定性と、さらに改良された熱変形温度が要求される場合も多いことが判ってきた。

かかる成型物として重要な3つの性能の向上を同時に達成しうるための解決方策として無機充填材を用いること、それも、特に安価で有効なガラス補強材やその他の無機補強材を用いる方法をあげることができる。ところで、無機充填材がその特性を充分發揮しうるためには、樹脂と充填材とがその界面においてよく接着していることが必要である。しかし一般に極性の大きい無機充填材と各種の樹脂の表面エネルギーは、相違していることは多く、良好な接着性を得るために、シランカップリング剤を用いる方法が一般に用いられている。かかるシランカップリング剤はシラノール系の基を通じて無機充填材との接着性に寄与する部分と、用いられる樹脂と強い相互作用を有する有機基の部分の両方を有する化合物で、既に何種かのものが市販され、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等ガラス強化してよく用いられる熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂の各々に適したシランカップリング剤が選択できるようになっている。

しかしながら、上述した如き、メタセシス重合性シクロオレフィン系化合物のメタセシス重合触媒による重合と成型を同時にこなして得られる重合体成型物に用いられる無機充填材、特にガラス補強材の接着性向上に寄与しうるシランカップリング剤として如何なるものが効果をもたらすかについては、全く知られていない。かつ、かかる重合体成型物は重合と同時に成型をおこなうことを特徴としているため、無機充填材はメタセシス重

合中に既に系内に存在し、反応剤とその表面は接触していることになり、従って、かかるカップリング剤がメタセシス重合を阻害するものであってはならないことになるが、かかるシランカップリング剤のその挙動についても知られていない。

さらに、上述の如きメタセシス重合体は一般に不飽和結合を多く有する炭化水素構造を有することになるが、成型後、空気と接触する面は、すみやかに酸化され極性基が導入され、表面の性質は大巾にかわり、極性の接着剤や塗料との接着性は良好となるが、生成直後は極性がなく、表面エネルギーが小さい可能性があるが、ガラス補強材はその生成中あるいは生成した直後の樹脂と接着することになる訳である。

以上、メタセシス重合体に適したシランカップリング剤については、全く知られておらず、かつその選定には、多くの困難が予測されるが、良好な無機材料充填重合体成型物を得るためににはその選定をおこなうことが不可欠となる。

そこで本発明者は、メタセシス重合体成型物用無機充填材用のシランカップリング剤を見出すべく鋭意検討の結果、工業的に容易に製造しうるものも含めて特定の構造のシランカップリング剤中に優れた機能を発揮するシランカップリング剤があることを見出しえて、本発明に到達したものである。

c. 発明の構成

即ち本発明者は、シランカップリング剤のメタセシス重合に対する影響をみるには、各々のシランカップリング剤で処理したガラス板の存在下でメタセシス重合性をおこなわせ、重合の進行速度の変化を比較する方法等を、また、メタセシス重合体とガラスの接着性の改善の状態を定性的にスクリーニングする方法としては、各々のシランカップリング剤で処理したガラス板上で、メタセシス重合性モノマーをメタセシス重合触媒によって重合せしめ、生じた樹脂とガラス板との接着を比較する方法を案出することによって、シランカップリング剤のメタセシス重合体との適合性をテストした。

さらにより直接的に、その効果を見る方法としてシランカップリング剤以外の紡糸油剤等の影響を容易に排除したサンプルが得られるガラス織布に着目し、バーニング処理して表面をきれいにしたガラス織布に、各々の各種シランカップリング剤で処理し、そのシラン処理ガラス織布を強化材として用いて、ガラス織維メタセシス重合体コンポジットを作成し、ガラスと樹脂のぬれ、接着の状況が最もよく現れる曲げ強度、曲げモジュラスを測定し比較する方法を重ねることにした。

その結果、メタセシス重合活性を有する環状オレフィン基を置換基として有するシランカップリング剤がメタセシス重合成型物用の無機充填材に用いるシランカップリング剤として非常に優れた特性を有することを見出したものである。

即ち、本発明は下記発明を包含する。

(1) 式

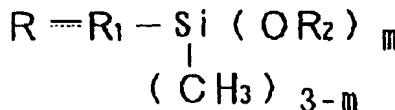


で表わされるノルボルネン構造又はそれと類似のメタセシス重合性を有する有歪シクロオレフィン構造を少なくとも1つ有するシランカップリング剤で処理した無機充填材と、少なくとも1種のメタセシス重合性シクロオレフィン系化合物を、メタセシス重合触媒系によって重合と成型を同時に起こすことを特徴とする無機材料充填重合体成型物。

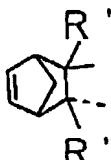
(2) メタセシス重合性シクロオレフィン系化合物の少なくとも1種を、式



で表わされるノルボルネン構造又はそれと類似のメタセシス重合性シクロオレフィン系化合物。



式中 R は



… (I)

(II)

(式中 R' 及び R'' は同一又は異なり水素、又は低級アルキル基を表わす。…は原子価又は水素原子を表わす。)

で表わされるノルボルネン構造単位、或いは、該ノルボルネン構造単位と類似のメタセシス重合性有歪環状オレフィン基、例えば、



(III)

で表わされる複合シクロペンテン環等を表わす。R は 2 ≈ 40



… (I')

が好ましい。

R はかかるシランカップリング剤がガラス等の無機充填材と接合する場合には、加水分解してカップリング状態では残らない基であり、従ってシランカップリング剤の無機充填材への処理条件によって適当なものが選択されねばよい。

即ち、シランカップリング剤の適用は、一般に前もってシランカップリング剤で処理した無機充填材を用いる

* シス重合性を有する有歪シクロオレフィン構造を少なくとも1つ有するシランカップリング剤で処理した無機充填材の存在下、メタセシス重合触媒系によって重合と成型を同時に起こすことを特徴とする無機材料充填重合体成型物の製造方法。

かかるシラン処理剤が重合と同時に成型されたメタセシス重合体と、無機充填材との良好な接着性を与える理由は、かかるシランカップリング剤中の環状オレフィン基が、処理無機充填材の表面をメタセシス重合体の単量体およびポリマーと類似した構造によって類似した表面エネルギーとすることによりぬれやすくするとともに、シランカップリング剤中のメタセシス重合性の環状オレフィン基の少なくとも一部が、モノマーのメタセシス重合中にメタセシス重合を起しメタセシス重合体と化学的に結合しうるためと考えられる。

かかるシランカップリング剤は、その代表例として下記一般式 (I) で表わされるものを挙げることができる。

m

… (I)

※ 価又は3価の一般に炭素数6以下の有機基であって、メタセシス重合阻害性基を含有しないものを表わす。R₁が3価の場合はRとともに環状構造を形成することになる。R₂は1価のアルキル基及び/又はアシル基（但しかかるアルキル基、アシル基はエーテルやエステル等の極性基を含有していても差支えない）。mは1～3の整数を表わす。

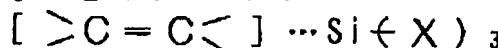
代表的な無機充填材であるガラスの表面との親和性の観点から特にm=3の場合、即ち

方法と、逆にシランカップリング剤を重合性の溶液中に添加しておき、硬化と同時に無機充填材へのシラン処理も同時に進行する方法との2法がある。

後者の方法は、無機充填材へのシラン処理の工程を省略できる長所があるが、無機充填材へのシラン処理は、重合性の溶液との接触も同時に起りかつ、その条件下でシラン処理もおこなわれねばならないことになり、シランカップリング剤は、理論必要量よりも、かなり多量に

添加される必要があり、かつ、このように添加されたシランカップリング剤は、重合反応に影響がないことが要求されるばかりでなく、シラン処理剤の分解によって生じたヒドロキシル基を有する $R-OH$ にあたる化合物がさらに重合反応及び生じた重合体に悪影響をうけないことになり、かつ、重合体の表面にも存在しうるシラン残基が重合体成型物の以後の加工、例えば塗装等に悪影響を与えないこと等の条件が要求され、その要求に適した R が選択されることになる。本発明のメタセシス重合体の場合、前述の如く、メタセシス重合反応が極性化合物の共存に敏感であり、かつ、重合の進行が早いので、シラン処理との同時進行に困難がともない、前者の方法の適用が好ましい。

前者の場合は、無機充填材のシラン処理の際に一般に溶媒を用いて希釈したシランカップリング剤を無機充填材に接触させ、乾燥、熱処理によって、シランカップリング剤をガラス補強材表面に固着させることになる。かかる溶剤としては工業的見地では水が最も好ましく、次いで、水とアルコールやアセトン等に極性有機溶媒との混合物が用いられることになり、それとの混和性と、処理速度等の面で適当なものが選ばれることになる。*



* かかるシランカップリング剤における R としては、メチル、エチル、メトキシエチル、アセチル等が一般に用いられる。加水分解性の面からは、一般にアセチル > メチル > エチルの順となり、一般的シランカップリング剤では $R = \text{メチル基}$ が原料的にも安価で一般に用いられる。

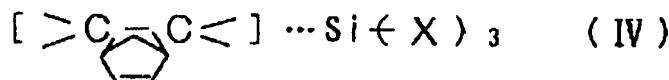
一方、

10 にあたる部分は、上述した如き条件を満足しうる基を有するものであればよいことになるが、工業的にはその製造方法の面から、考慮して入手しやすいものが好適なものとなる。

即ち、以下の如き、製法を考慮して好適なものをあげることができる。

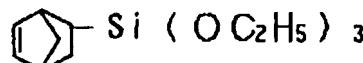
(i) シクロペントジエンをジエンとするディールズ・アルダー反応においてジエノフィルとなりうる不飽和結合を有する、シラン化合物をシクロペントジエンと反応させてノルボルネン構造を導入する。

一般式で書き表わすと下記の如くになる。



この場合、 X が例えばクロル等ハロゲンである置換ハロシランを用いた場合はさらにハロゲンをアルコールやカルボン酸と反応せしめて、アルコキシ基やアシロキシ基に置換して用いるのが好ましく、最初からアルコキシ基である場合には、そのまま用いることができる。

かかる不飽和結合を有するトリハロシランやトリアルコキシシラン類は不飽和ポリエステル用のシランカップリング剤或いはその原料として何種かのものが工業的に※

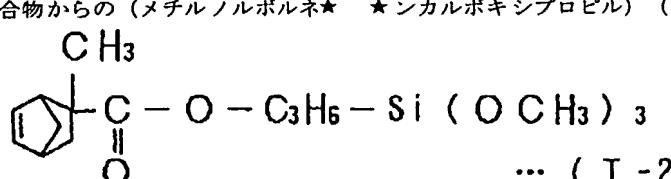


… (I-1)

※ 生産されており、それを利用することによって容易に本発明に用いられるシランカップリング剤に転化できるため、最も有利な方法ということができる。

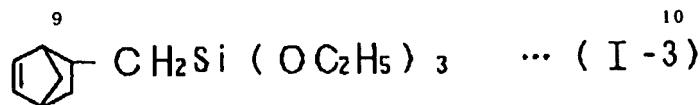
特に好適な例をシランカップリング剤のかたちであげると

ビニルシラン系化合物からのノルボルネニルトリエトキシシラン (又はトリエトキシシリルノルボルネン)



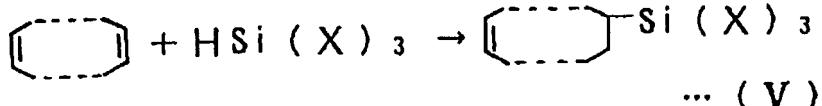
メタクリルシラン系化合物からの (メチルノルボルネ★ ★ンカルボキシプロピル) (トリメトキシ) シラン

アリルシラン系化合物からの (ノルボルネニルメチ☆☆ル) (トリエトキシ) シラン



等をあげることができる。

(ii) メタセシス重合性シクロオレフィン基を2個有する環状オレフィンのどちらか一方のオレフィン基へのト*



- * リハロシランやトリアルコキシシランのSiH基の付加反応を利用する方法、
一般式で表わすと次の如くになる。

一般式で表わすと次の如くになる。

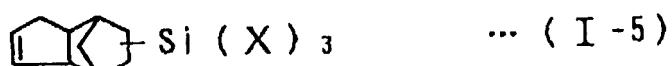
トリハロシランやトリアルコキシシランは、各種シリコンカップリング剤の中間原料として量産されており入手しやすい原料である。

一方、上記環状オレフィンとしては、量産されており入手しやすいものとしては、ジシクロペンタジエン、ノ※



※ルボルネン等をあげることができる。

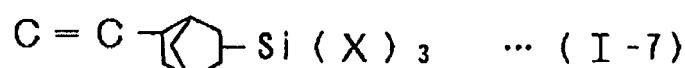
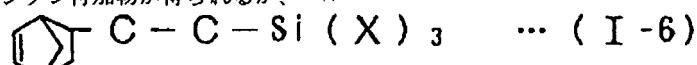
ジシクロペンタジエンを用いた場合には、下記の如き二種の化合物が得られることになるが、いずれもメタセシス重合性を有することになる。



ノルボルナジエンの場合は、(1-1)と同じノルボルネニルシラン系化合物となる。

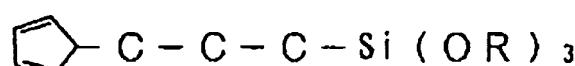
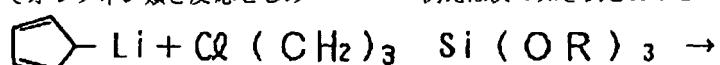
なお、この場合のバリエーションとしてメタセシス重合性のシクロオレフィン基1個と鎖状オレフィンでメタセシス反応に対する活性を有する基1個を有するシクロオレフィン系化合物(VI)、例えばビニルノルボルネンの場合下記の如く2種のシラン付加物が得られるが、

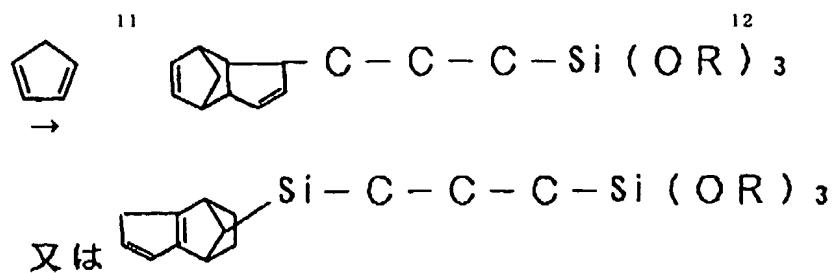
★ (I-6) は本発明のシランカップリング剤 (i) の範囲に包含され (I-7) は形の上では包含されないがビニル基によってメタセシス反応に関与しうるためメタセシス反応性シランカップリング剤として作用しうるの で、(VI) 類とシランの付加体は本発明のシランカップリング剤として用いることができる。



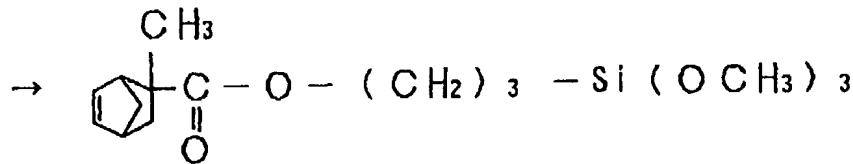
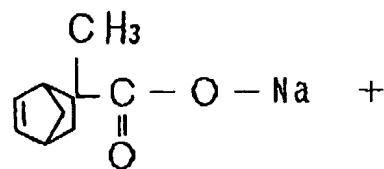
(iii) ハロアルカン含有シランとアルカリシクロペンタジエニルとの反応でシクロペンタジエニル基を導入、これをジエンとして用いてオレフィン類と反応せしめ

☆て、メタセシス重合性基を導入したシランカップリング剤を得る方法、





(iv) メタセシス重合性シクロオレフィン基含有官能性化合物と、その官能性化合物と反応しうる基を有するシリコン化合物との反応によってメタセシス重合性シクロオレフィン含有シリコンカップリング剤を得る方法、
化合物と、その官能性化合物と反応しうる基を有するシリコン化合物との反応によってメタセシス重合性シクロオレフィン含有シリコンカップリング剤を得る方法、
10 例えれば、下式の如き反応によって前記(I-2)を得
ラン化合物との反応によってメタセシス重合性シクロオレフィン含有シリコンカップリング剤を得
ることができる。



工業的に本発明に用い得るシリコンカップリング剤の製法としては、就中特に(i)及び(ii)の方法、さらに(i)の方法が好ましい。

従って、好ましいシリコンカップリング剤はそれらの方法によって製造しやすい化合物であるということができる。それらの化合物中ではバルキィなシクロオレフィン環とシリコン原子が直結している又は少しくへだたっているものが接着性の面で好ましいと考えられる。

無機充填材としては、ガラス補強材を最も一般に用いられるものとして挙げることができる。

ガラス補強材は、繊維状、粉末状等いかなるものをも用いることができる。

ガラス繊維補強材としては、ガラス長繊維を各種の方法で纖ったガラス繊布または編んだガラス編物、ガラス長繊維の繊維ストランドをランダムコイル状に平面に広げてペインダーで固定したコンティニュアスガラスストランドマット、カットした繊維ストランドを表面上にランダムにからみあわせペインダーで固定したショップドストランドマット、該ショップドストランドを、ある立体的な形に吹きつけペインダーで固定したショップドストランドプリフォーム、ガラス繊維を通常の不織布を作る方法と同じ方法、例えばニードルパンチ法を適用したガ

ラス繊維不織布、ガラス繊維トウを一方向に平行に引抜え平面に並べ、他種のマットに張り合わせるか、横方向をスティッチでとめた、一方向性平行布等をあげることができる。また形態が限定されるが、特別な例としてガラスブレイドやガラス繊維の三次元織物を用いることもできる。

また、繊維以外の形態のものとしては、ガラスを粉末状にくだいたミルドガラス、粉末状ではあるが大きなアスペクト比をもったいわゆるマイクロファイバー状ガラス、ガラスマイクロバルーン、リン片状ガラス等をあげることができる。

本発明において、メタセシス重合体の補強用として用いる場合、前者のガラス繊維系のものと後者の粉末状ガラス補強材は、一般にその適用方法が異なり、使用効果についても異なる。

即ち、ガラス繊維系補強材は、一般に、成型金型内に予め、マットやプリフォーム状のものを配置しておき、そこへ反応性のモノマー液を注入する方法がとられる。かかる方法においては、モノマー液がガラス繊維束内に出来るだけ空隙をつくらないよう、充分に繊維束中に浸透して固化する必要があり、成型上の難しさが増しつつ成形速度も遅くなることが多い。しかしそれが出来れ

ば、その補強効果は大きく、剛性、強度、寸法安定性、熱変形温度の向上ばかりでなく、例えばノットチ付アイソットで代表される耐衝撃強度も大巾に向上升す。

一方、粉末状のガラス補強材の場合は、反応性モノマー液に予め分散したものを金型内に注入する方法が用いられる。分散液の安定性や、反応射出成型の場合、射出ノズルの摩耗やつまり等の問題はあるが、原則的には補強材のないものと同様に成型が可能である利点は有しているが、ガラス繊維に比して、アスペクト比が小さくなるため、剛性、強度、寸法安定性および熱変形温度の向上の程度が同じガラス含有率でも、大きく劣ってしまい、かつ、ノットチ着きアイソット耐衝撃強度は、補強材一樹脂間のマイクロクラックのため一般に低下する等、補強効果が限られていることになる。

ガラス補強材へのビニルシラン系シランカップリング剤への適用処理は前記の如く、一般的シランカップリング剤をガラス補強材へ適用する方法として確立している方法をそのまま用いることができる。特にショップドあるいはコンティニュアスストランドを基材とするガラス繊維補強材の場合は、紡糸の際の油剤の一成分にシランカップリング剤を加えておき、紡糸工程中の同時にシランカップリング剤を付着させてしまう方法をとることもできる。

ガラス補強材以外にも、表面にシラン処理剤と結合しうる-OH基を有する無機充填材は、同様にシラン処理剤によってメタセシス重合体との接着性を向上せしめることができる。かかる無機材料としては、酸化物系無機物は勿論のこと、窒化物や炭化物も、実際に表面は酸化されてOH基を有している場合が多く、効果が発揮できる場合が多い。

かかる繊維状無機充填材としては、ウォラストナイト、チタン酸カリ、アルミナ繊維等をあげることができる、板状物として各種マイカ類をあげることができる。

粉末状物としては、カオリン、焼成クレー、石英粉、珪石粉、長石粉、タルク、硅酸アルミニウム、アルミナ、その他各種セラミックス粉末をあげることができる。かかる無機充填材の特別な例として、各種無機顔料類もあげることができる。即ち、酸化チタン、鉄黒等の微粉末顔料の分散性改良のために用いることができる。

本発明に用いられるメタセシス重合性シクロオレフィン系化合物としてのメタセシス重合性シクロオレフィンモノマーの好適な具体例としては、ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、シクロペンタジエン-メチルシクロペンタジエン共二量体、5-エチリデンノルボルネン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、5-シクロヘキセニルノルボルネン、1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、1,4-メタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチリデン-1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-ヘプタヒドロナフタレン、1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,8,8a-ヘキサヒドロナフタレン、エチレンビス(5-ノルボルネン)などの1~3個のノルボルネン構造を有する環状オレフィンの一種または二種以上の混合物をあげることができるが特にジシクロペンタジエン又は、それを主体とするモノマー混合物が好適に用いられる。

また、必要に応じて、酸素、窒素等の異種元素を有するメタセシス重合性環状化合物を用いることもできる。かかる極性モノマー類は、ジシクロペンタジエン等との共重合で用いられることが多い。

かかる極性モノマーも、ノルボルネン構造単位を有するものが好ましく、かつ、極性基としてはエステル基、エーテル基、シアノ基、N-置換イミド等が好ましい。

かかる共重合モノマーの具体例としては、5-メトキシカルボニルノルボルネン、5-(2-エチルヘキシロキシ)カルボニル-5-メチルノルボルネン、5-フェニロキシメチルノルボルネン、5-シアノノルボルネン、6-シアノ-1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、N-ブチルナディック酸イミド等をあげることができる。

上述した如き、メタセシス重合性モノマーは、メタセシス重合触媒を不活性化する如き不純物が極力少ないものであることが要求される。

本発明で用いるメタセシス重合触媒系における主触媒成分としてはタングステン、レニウム、タンタル、モリブデン等のハライドなどの塩類が用いられるが、タングステン及びモリブデンの化合物が好ましく特にタングステン化合物が好ましい。かかるタングステン化合物としては、タングステンハライド、タングステンオキシハライドなどが好ましく、より具体的には、タングステンヘキサクロライド、タングステンオキシクロライドなどが好ましい。また、有機アンモニウムタングステン酸塩などが用いることができる。かかるタングステン塩化合物は、直接モノマーに添加すると、ただちにカチオン重合を開始することが判っており好ましくない。従ってタングステン塩化合物は不活性溶媒例えばベンゼン、トルエン、クロロベンゼンなどに予め懸濁し、少量のアルコール系化合物またはフェノール系化合物を添加することによって可溶化させて使用するのが好ましい。

さらに、上述した如き、好ましくない重合を予防するためにタングステン化合物1モルに対し、約1~5モルのルイス塩基又はキレート化剤を添加することが好ましい。かかる添加剤としてはアセチルアセトン、アセト酢酸アルキルエステル類、テトラヒドロフラン、ベンゾニトリルなどをあげることができる。

かくして、触媒成分を含むモノマー溶液(溶液A)は、実用上充分な安定性を有することになる。

一方メタセシス重合触媒系における活性化剤成分は、周期律表第I~第III族の金属のアルキル化物を中心と

する有機金属化合物、特にテトラアルキルスズ、アルキルアルミニウム化合物、アルキルアルミニウムハライド化合物が好ましく、具体的には、塩化ジエチルアルミニウム、ジ塩化エチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ジオクチルアルミニウムアイオダイド、テトラブチル錫などをあげることができる。これら活性化剤成分としての有機金属化合物を、原料単量体に溶解することにより、もう一方の溶液（溶液Bと呼ぶ）が形成される。

前述の如く、かかる溶液中に前記シランカップリング剤を添加して、重合と同時に無機充填材処理も同時におこなう方法をとることもできるが、同様に前述の如き理由によってシラン処理を予めおこなった無機充填材を用いる方が好ましい。

本発明においては、基本的に前記溶液A及び溶液Bを混合することによって、架橋重合体成形物を得ることができると、上記組成のままでは、重合反応が非常に速く開始されるので、成形用鋳型に充分流れ込まない間に硬化が起こることがあり、度々問題となる場合が多く、前述の如くそのために活性調節剤を用いることが好ましい。

かかる調節剤としては、ルイス塩基類が一般に用いられ、就中エーテル類、エステル類、ニトリル類などが用いられる。具体例としては安息香酸エチル、ブチルエーテル、ジグライムなどをあげることができる。かかる調節剤は両液は加えることができるが一般的に、有機金属化合物の活性化剤の成分の溶液の側に添加した方が効果が大きい場合がある。前述と同様にルイスベース基を有するモノマーを使用する場合には、それに調節剤の役目をかねさせることができる。

メタセシス重合触媒系の使用量は例えば触媒成分としてタングステン化合物を用いる場合は、上記原料単量体に対するタングステン化合物の比率は、モル基準で、約1000対1～15000対1、好ましくは2000対1の付近でありまた、活性化剤成分はアルキルアルミニウム類を用いる場合には、上記原料単量体に対するアルミニウム化合物の比率はモル基準で約100対1～約3000対1、好ましくは約300対1～約1000対1の付近が用いられる。更に上述した如き、マスク剤や調節剤については、実験によって上記触媒系の使用量に応じて、適宜、調節して用いることができる。

本発明による架橋重合体成形物には、実用に当って、その特性を改良または維持するために、さらに各種添加剤を配合することができる。かかる添加剤としては、充填剤、顔料、酸化防止剤、光安定剤、難燃化剤、高分子改良剤などがある。このような添加剤においても本発明における無機充填材と同じく重合と同時に成形物が得られて後は添加することが不可能であるから、添加する場合には予め前記した原料溶液に添加しておく必要がある。

その最も容易な方法としては、前記溶液Aおよび溶液Bのいずれか又は両方に前もって添加しておく方法をあげることができるが、その場合、その液中の反応性の強い触媒成分や、活性化剤成分と実用上さしつかえある程度には反応せず、かつ重合を阻害しないものでなくてはならない。どうしても、その反応がさけないが共存しても、重合は実質的に阻害しないものの場合は、単量体と混合して、第三液を調整し、集合直前に、混合使用することもできる。

また、本発明の架橋重合体成形物は、酸化防止剤を添加しておくことが好ましく、そのためフェノール系又はアミン系の酸化防止剤を予め溶液中に加えておくことが望ましい。これら酸化防止剤の具体例としては、2,6-*t*-ブチル-*P*-クレゾール, *N,N'*-ジフェニル-*P*-フェニレンジアミン、テトラキス[メチレン(3,5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシシンナメート)]メタンなどがあげられる。

また、本発明による重合体成形物は、他の重合体を単量体溶液状態の特に添加しておくことができる。かかる重合体添加剤としてはエラストマーの添加が成形物の耐衝撃性を強めること及び溶液の粘度を調節する上で効果があるのは前述の如くである。かかる目的に用いられるエラストマーとしては、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン-スチレントリブロックゴム、スチレン-イソブレン-スチレントリブロックゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ブチルゴム、エチレンプロピレン-ジエンターポリマー、ニトリルゴムなど広範なエラストマーをあげることができる。また本発明の成形物において残留モノマーが多く残ると特有の臭が発せられることがある。かかる残留モノマー減少剤としてα, α-トリクロルトルエン、トリクロロ酢酸エステル、フタル酸クロライド、安息香酸無水物、オキシ塩化リシン、ベンゼンスルホン酸クロライド等を挙げることができる。

本発明の重合体成形物は、前記した如く、重合と成形と同時に用いることによって製造される。

かかる成型法としては前述の如く、触媒と原料単量体とをスタティックミキサー等の簡単なミキサーで混合するか、前もって混合したプレミックスを型の中に流入せしめるレジンインジェクション方式、触媒系を二つに分けた溶液Aと溶液Bをヘッド部で衝突混合せしめてそのまま型に流し込むRIM方式を採用することができる。特にRIM方式が一般に用いられる。

いずれの場合も鋳型（モールド）への注入圧力は比較的の低圧であることができ、従って安価な鋳型を使用することが可能である。また、型内の重合反応が開始されると反応熱によって型内の温度は急速に上昇し、短時間に重合反応が終了する。ポリウレタン-RIMの場合と異なり、モールドから離脱は容易であり、特別の離型剤を必要としない場合が多い。

ガラス補強材等無機充填材の適用は、前述の如く、一定長以上の纖維形態の場合は予め型内に充填しておく方法がとられ、粉末状の場合には反応性溶液AおよびBの少なくとも一方に分散しておきそれを型内に注入する方法がとられる。各々の利害得失および留意すべき点については前述した通りである。

かかる無機充填材の補強効果は、本発明による特定のシランカップリング剤の適切なる使用により良好な接着が実現されたことにより、一般に、補強材の添加量に比例して改善される物性が多くなる。従って、その用途により、要求される物性に応じて添加量を定めればよい。一般に、より高い剛性が望まれる場合、より高い無機充填材の添加量が必要となるが、その添加量が多くなるにつれて、纖維形態の場合は、反応性溶液が空隙をつくることなく、単纖維間に充分浸透するのが難しくなり、粉末の場合は、粉末が懸濁された反応液の流動性が悪くなり、自ら技術的な限界が生じることになる。ただ、かかる限界は同じ纖維であっても、その単纖維の寸法、集合体の形態等によって異なり、その面での最適化も、良好な補強体を得るために必要である。

一般に、無機充填材の充填率は、一般に好ましくは体積分率で0.03～0.5、より好ましくは0.05～0.4の範囲が一般に用いられる。

なお、かかる無機充填材の適用にあたって成型物中に均一に分布する必要はなく、要求性能をより満足せしめる最適配置を考えればよいことになる。粉末補強材で、反応液に分散して用いる場合は、特別の方法を用いなければ、かかる補強材を目的に応じて偏在させることは難しいが、纖維集合体を型内に配置する方式の場合は、それを容易に実施することができる。

例えば、同一成型物中の特定の部分の剛性等をあげた場合、その対応する場所にのみ、あるいはその部分により高い充填率で、纖維集合体補強材を布置すればよいことになる。また、板状物の曲げ剛性を効率的に高くしたい場合、両面により高い充填率で補強材をおくようすればよい。一方、表面が、凹凸の少ないスムースな表面が要求される場合、表面の部分にのみ、補強効果を多少犠牲にしても、例えばファインデニルのガラス纖維をからみ合せたガラスペールと呼ばれる重合体をおく方法をとることもできる。また、さらに有機纖維のベルや紙等を表面にのみ用いることもできる。

また、かかる補強材の使用によって強度的に余裕が出来た部分を、フォーム状物で充填することによって、曲げ強度を維持しながら、軽量化する等の方法の適用も可能となる。

d. 発明の効果

かくして得られた無機材料充填重合体成型物は、改良された機械及び熱特性を有しており、従来のメタセシス重合体成型物よりも、高い剛性、寸法安定性、熱変形温度等の要求される用途に好適に用いることができる。即

ち、自動車、オートバイ、ポート、スノーモービル等の陸上、水上、各種運搬機器の部材、ゴルフ・カート、トラクター等の産業用、レジャー用、スポーツ用、自走機器、移動機器類の部材、電機、電子、機械類のハウジング等、広範な用途に用いることができる。

e. 実施例

以下に実施例をあげて本発明を説明する。実施例は説明のためであってそれは限定されるものではない。

〔主触媒濃縮液の調製〕

高純度六塩化タンゲステン19.80g (0.05モル) を乾燥トルエン90mlに窒素気流下で添加し、t-ブタノール0.925gを5mlのトルエンに溶解したものを加え1時間攪拌し、次いでノニルフェノール11.05g (0.05モル) 及びトルエン5mlとなる溶液を添加し1時間窒素バージ下に攪拌する。10gのアセチルアセトンを混合物に加え、副生する塩化水素ガスを追い出しながら窒素バージ下に一晩攪拌を継続し、その後、一部留出したトルエンを補い0.5Mタンゲステン含有触媒濃縮液を調整した。

〔活性化剤濃縮液の調製〕

ジ-*n*-オクチルアルミニウムアイオダイド5.70g、トリー-*n*-オクチルアルミニウム31.17g、ジグライム13.42gを窒素気流下で混合し、次いでDCPを添加し全体で100mlになるように希釈し1.0Mアルミニウム含有活性化剤濃縮液を得た。

〔シランカップリング剤〕

本発明のシランカップリング剤の内、ノルボルネニルトリエトキシシラン (I-1) は試薬として市販の信越シリコン社製のものを使用した。

また (ノルボルネニルメチル) トリエトキシシラン (I-3) は、シクロペンタジエン240gとアリルトリエトキシシラン500gを21のオートクレーブ中窒素雰囲気下175℃、6時間反応せしめる方法で合成し、蒸留によりシクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロペンタジエンの三量体、アリルトリエトキシシランを完全に留去し480gの (I-3) を得た。

さらに (メチルノルボルネンカルボキシプロピル) トリメトキシシラン (I-2) はメタクリル酸プロピルトリメトキシシラン400gとシクロペンタジエン105gを21のオートクレーブ中、窒素雰囲気下120℃、2時間反応せしめる方法で合成し、蒸留によりシクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロペンタジエンの三量体、メタクリル酸プロピルトリメトキシシランを完全に留去し440gの (I-2) を得た。比較のために、表1に示す如き、他の一般市販のシランカップリング剤を使用した。

なお、ガラス補強材処理のため使用した媒体を同表に併記した。シランカップリング剤は、かかる媒体中に溶解及び/又は分散状態で処理に用いられる。かかる処理に用いる場合、シランカップリング剤は媒体に対し1重量%の濃度にした。

表1 実施例に用いたシランカップリング剤

略号	シランカップリング剤構造	ガラス処理用媒体
I-1	ノルボルネニルトリエトキシシラン	水, エタノール(pH3)
I-2	(メチルノルボルネンカルボキシプロピル)トリメトキシシラン	水, エタノール(pH3)
I-3	(ノルボルネニルメチル)トリエトキシシラン	水, エタノール(pH3)
比較1	(γ -メタクリロ)プロピルトリメトキシシラン	水(pH4.0)
比較2	N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩	水
比較3	γ -アミノプロピルトリエトキシシラン	水
比較4	γ -クロロプロピルトリメトキシシラン	水(pH4.5)

実施例1

[各シランカップリング剤のメタセシス重合阻害性及び接着性テスト]

ジャー型ガラス容器の内面を、前記表1のシランカップリング剤の媒体溶液で処理し、120°C、10分間熱処理して、内面が各々のシランカップリング剤で処理されたガラス容器を調製した。

一方、前記主触媒濃縮液及び活性化剤濃縮液の各々を DCP96.5wt%、エチリデンノルボルネン3.5wt%のモノマー混合物に添加して、タングステン含量0.001Mの反応性溶液A及びアルミニウム分0.003Mの反応性溶液Bを調製した。

かかる溶液A、Bの各々10mlを別のシリジンに取り出し30°Cにした後、上記処理ガラス容器内に窒素気流下急速攪拌下に、両方を同時に押出し、二液の混合を終わった時点で、攪拌機をあげ、かわりに熱電対を押入し、両液のシリジンからの注入が終わった時点から100°Cに到達した時間（重合時間）を測定した。

結果を表2に示す。かかる重合時間を比較することにより、シランカップリング剤のメタセシス重合に与える影響が判ることになるが、(I-1)、(I-2)、(I-3)は重合性に与える影響が小さいことが判る。さらに生じた重合体固体がシラン処理したガラス容器とよく密着したか、簡単に離れたかを観測した。その結果を同様に表2に併記した。それで判る通り(I-1)、(I-2)、(I-3)のみが、成型物がシラン処理したガラス容器によく密着し、なかなか離れなかった。他は重合の際の収縮もあって、ガラス容器から離れたり容易に離れるようになっており定性的ではあるが、(I-1)、(I-2)、(I-3)のシランカップリング剤

処理ガラスがメタセシス重合体と良好な接着性を示すことが確認された。

表2

処理シランカブラー	重合時間(秒)	ガラス容器への樹脂密着性
I-1	38	接着
I-2	41	接着
I-3	39	接着
比較1	55	離
比較2	62	離
比較3	71	離
比較4	53	離
処理なし	35	離

実施例2

[ガラス板を用いた接着性テスト]

実施例1のガラス容器の代りに、顕微鏡用プレパラートガラス板上に、同様に、各々、シランカップリング処理した。

一方、実施例1と同様に調製した反応溶液A、Bを各々、10mlづつシリジンにとり、かかるシリジンを同一割合で機械的に押出し、両方の液がノズルより吹き出し衝突混合し小型の型内に流れ込んだようにした超小型机上RIM装置によって成型板を作成した。その際、成型型内の片面に上記シラン処理したガラス板を取り付けておき成型板はガラスと接触して生成されるようにした。このようにした重合の結果、(I-1)、(I-2)、(I-3)で処理した場合には、生成した樹脂の収縮によってガラス板は多数の片にくだけたが一つ一つは樹脂とよく固着していた。それに対し、比較のためのシラン処理剤比較1～4で処理したものと、シラン処理を全くしなかったガラス板は二つにわれただけで生成した樹脂と離れてしまっており、良好な接着性を示さなかった。

実施例3

[ガラス織布入コンポジット強度テスト]

バーニング処理をして紡糸油剤等を揮散させ表面をきれいにしたガラス織布（目付215g/m²、平織、厚さ0.22mm）を表1の各シランカップリング剤溶液に浸漬、引き上げてローラでしぶり、1日間風乾した後、熱風炉中で120°C、10分熱処理した。

このように処理したガラス織布10枚を、厚さ3.5mmたてよこ30cm×30cmの平板状の成型鋳型内に重ねておき、その型内に実施例1と同じモノマー組成にFirestone社製SBR-Steron720を2重量%溶解したものに、主触媒濃縮液、活性化剤濃縮液の各々を同様に溶解しタングステン含量0.001Mにした反応性溶液A及びアルミニウム含量0.003Mの濃度にした反応性溶液Bを調製し、これを実用型のRIM成型機を用いて衝突混合注入しガラス織維含有率(Vol-含量)22%のガラス織布強化メタセシス重合体成型板を得た。

かかる成型板から、常法に従いサンプルを切り出し
て、曲げ強度、曲げモジュラスを測定した。その結果を
表3に示す。(I-1)、(I-2)、(I-3)で処
理したガラス織布を用いたコンポジット板が、他のシラ
ンカップリング剤で処理した織布を用いたコンポジット
板や、シラン処理なしの織布を用いたコンポジット板に
比し、非常に高い曲げ強度、曲げモジュラスを示してい
ることが判る。かかる曲げ強度、曲げモジュラスは、ガ*

表

3

使用シランカップリング剤	(I-1)	(I-2)	(I-3)	比較1	比較2	比較3	比較4	処理なし
コンポジット板								
曲げ強度 (Kg/cm)	1640	2240	1730	1290	910	1320	1230	1370
曲げモジュラス(Kg/cm ²)	81,000	100,300	81,700	61,500	43,500	57,500	60,500	68,500

フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 昭52-52999 (J P, A) ※

特開 昭50-122600 (J P, A) ※ (58) 調査した分野(Int. Cl. *, DB名)

C08G 61/00 - 61/08

C08L 65/00

* ラス繊維強化樹脂材の場合、ガラス繊維と樹脂との接着
性の良否が最も鋭敏に影響する性質とされており(I-
1)、(I-2)、(I-3)が良好な接着性を与える
ことを示している。

さらに、不適当なシランカップリング剤を用いるとむ
しろ無処理の場合よりも悪い曲げ強度、曲げモジュラス
しか得られないことが判る。